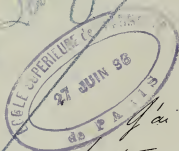


Prix Larøze



Monsieur le Directeur,

J'ai l'honneur de solliciter de votre haute bienveillance l'autorisation de concourir pour le prix Larøze et à cet effet j'ai déposé un mémoire intitulé : sur quelques points d'analyse relatifs aux méthylassures, à l'ammuriac, au dosage de l'azote dans les chlorates, l'azote et à celui de l'iode et du mercure dans les combinaisons iodomercuriques.

Veuillez agréer, Monsieur le Directeur, l'expression de mes respectueuses salutations.

Delapierre

Pharmacien de 1^{re} Classe
51 Bis Boulevard Montparnasse.

Prix Laroze 1896⁽²⁾

Délépine



18 p.



Mémoire sur quelques points d'analyse, relatifs
 aux méthallures, à l'ammoniaque, au dosage de l'azote
 et celui du mercure et de l'iode dans les combinaisons iodomercu-
 ramiques - Présenté au Prix Lavoisier par Marcel Delépine.

En chimie organique, il est en général difficile de caractériser un corps par un petit nombre de réactions consécutives qu'il peut donner avec les réactifs sur lesquels on le fait agir; on n'arrive pas à des résultats décisifs comme en chimie minérale, et ce n'est que par l'analyse élémentaire, la plus souvent, que l'on y pourra arriver. Encore, le résultat ne sera-t-il pas abstrait, les nombreux cas d'isomérie de divers ordres pouvant venir compliquer les résultats. L'identification en chimie organique est donc toujours une opération longue et demandant souvent une main exercée.

Les propriétés physiques, ~~sauf~~ de peu d'importance, en chimie minérale prennent, au contraire, une place prépondérante en chimie organique : les points de fusion, surtout, les points d'ébullition, les cristallisations, les solubilités et dernièrement de puissants auxiliaires et c'est très-souvent sur ces points que portent les identifications, car c'est une autre propriété des corps organiques que des corps inorganiques ont des propriétés souvent différents.

Compte tenu bulles, à l'établissement de quelques-unes de ces propriétés et à l'identification des produits organiques par des méthodes simples, dépendant de l'analyse élémentaire peuvent donc rendre service et c'est dans ce but que je me suis proposé de séparer les méthyloxy et d'en trouver des réactions différentielles.

Pris que ces corps soient connus depuis long temps et aient été l'objet d'une foule de travaux on ne trouve nulle part des constatations communes à vérifier. C'est seulement il y a quelques années, que Hofmann a donné les points d'ébullition des trois méthylamines, rectifiant ainsi ceux qui avaient cours (1). Mais ces points d'ébullition qui avoisinent 0° sont des points difficile à prendre et exigent beaucoup de matière; enfin, l'odeur même des substances rend la manipulation désagréable. On ne trouve pas davantage de points de fusion de leurs sels; on trouve bien les notions vagues, corps déliquescents, lames massives, aiguilles, sel en écailles, en octaèdres etc, mais aucun caractère

défini.

J'ai donc cru utile de reprendre la question, afin de l'amener à un résultat positif. C'est ce travail qui constitue l'objet principal de ce mémoire. J'y joins des observations analytiques sur quelques corps qui me sont venus entre les mains et ces observations font la suite naturelle du travail sur les méthylamines.

Le plan de ce mémoire sera le suivant.

- 1^o Après un historique très écourté Des méthodes de séparation des méthylamines, exposition ~~de la~~ ^{théorique} et pratique d'une nouvelle méthode.
- 2^o Propriétés particulières de chacune des trois méthylamines, caractères distinctifs. Marche à suivre pour une séparation rapide dans un but analytique.
- 3^o Observation sur la méthode de Hjelmsdal, pour l'analyse des chloroplatinates.
- 4^o Méthode d'analyse des combinaisons renfermant de l'iodure mercurique ou formées à partir de ce corps.

I. Sur une nouvelle méthode de Séparation des méthylamines (1).

Pour séparer les méthylamines on employait les procédés suivants qui s'appliquent aux amines de l'arrasée, d'ammoniaque par l'alcool absolu ou concentration jusqu'à 145° (2).

1^o Méthode d'Hofmann (3) par l'acide oxalique, modifiée elle permet à M. G. Garthoff & Buisson (4) d'étudier la composition du chlorhydrate de triméthylamine commercial. M. Müller (5) apporta encore dans la suite quelques modifications au procédé suivi par M. Dublère & Buisson.

2^o Méthode de Hantz (6) par l'acide nitreux. L'auteur l'essaya sur les méthylamines; J. Bode (7) l'ayant appliqué aux méthylamines du chlorhydrate commercial obtint la triméthylamine souillée d'ammoniaque, même

(1) Bull. Soc. Chim., t. 27 p. 148. 1877

(2) Rep. de Chimie pure, t. 5, p. 44

(3) Ann. Chimie & Physique, t. 23 p. 289, 5^{ème} série

(4) Bull. Soc. Chim., t. 42, p. 202. 1884

(5) Lab. Ann. Chim., t. 132 p. 319

(6) Ibid., t. 287 p. 354 et suiv. 1892

(7) Bull. Soc. Ch. 3^{ème} série t. 15, p. 705, 1896 par M. Delaplace

Chimie des Sciences t. 1 p. 1896

Thèse de Pharmacie. Paris. 21 Mai 1896

quand on l'applique à un mélange ne contenant pas cette dernière.

Entre ces deux méthodes générales, on peut citer encore les procédés suivants, destinés seulement à l'obtention de la triméthylamine pure :

Précipitation par le chlorure de platine de l'absorption de chlorhydrates dans l'alcool absolu (M. Eisenberg) (1).

Distillation de l'iodure de tétraméthylammonium avec l'oxyde de plomb (J. Veis) (2), ou de l'hydrate seul (A. Partheu) (3).

Précipitation par l'iodo-iodure (4) (J. Veis).

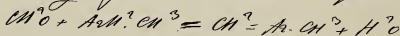
On peut reprocher à ces trois derniers procédés, outre leur application restreinte à l'obtention de la triméthylamine, d'être coûteux et difficilement applicables en grand.

On procède de Heintz, on peut reprocher la destruction irréparable de la monoamine et, par suite, l'impossibilité de l'appliquer avantageusement aux mélanges qui en sont riches, enfin, elle donne de mauvais résultats avec les méthylamines.

Quant à la méthode d'Hyppurane, simple en apparence, elle demande beaucoup de soin dans son application et ne donne exacte qu'en suivant les observations de Mallach. Elle a donné, modifiée, d'excellents résultats à M. Duvalier & Bisson (loc. cit.)

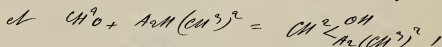
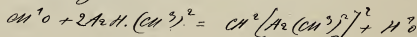
La nouvelle méthode que je propose maintenant et que j'ai appliquée à la séparation des méthylamines m'a été suggérée par les faits suivants :

I. M. Henry (5) a montré que la méthylamine s'unit à l'aldéhyde formique selon l'équation :



pour donner le composé $\text{CH}_2 = \text{N} \cdot \text{CH}_3$ bouillant à 166°.

Que la diméthylamine donne avec le même agent :



suivant que l'aldéhyde est employée en quantité théorique

(1) Bull. Soc. Ch. t. 36, p. 77; D. Ch. G. 1880 t. 15, p. 1557

(2) (3) (4) Liebig Ann. Ch. 1892, t. 257, p. 374 à suivre.

(5) Bull. Acad. royale de Belgique (3^{ème} série) t. 26 p. 200. Bull. Soc. Chim. 3^{ème} série, t. 11, p. 415. 1894.

ou en excès, ces corps bouillent tous deux vers 80.5° (1). Enfin, j'ai supposé que la triméthylamine n'ayant plus d'hydre-gène typique, ne réagirait pas, M. Kolotoff (2) ayant démontré il y a longtemps, que la triméthylamine ne s'unissait pas à l'aldéhyde formique.

Les points d'ébullition des nouveaux composés sont donc notablement écartés, et au lieu de la suite de températures,

-3° +8° +9°,

correspondant respectivement à la mono-, à la di-, et à la triméthylamine, on a

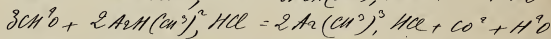
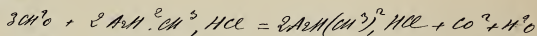
-166° 80.5° +9°

c'est-à-dire des intervalles permettant la distillation fractionnée.

II. M. Kolotoff (loc cit) a trouvé que les combinaisons des méthylamines avec l'aldéhyde formique régénèrent l'aldéhyde et un sel d'ammoniaque sans l'influence des acides. Il y avait lieu de croire qu'il en serait de même avec les dérivés des méthylamines.

Le problème paraissait donc résolu: il n'y avait qu'à séparer le sel formé de l'aldéhyde régénérée, en faisant bouillir, pour chasser l'aldéhyde de volatilité.

Au moment où je commençais l'exécution de ces idées M. Brochet et Chambrier (3) dans une étude sur l'action de l'aldéhyde formique sur les sels ammoniacaux, reprenant d'anciennes expériences de Fieser (4) et confirmèrent que l'aldéhyde formique réagit, à chaud, sur les chlorures d'ammonium et de diméthylamine pour les transformer en amines plus méthylées:



On ne peut donc songer, pratiquement, à faire bouillir la combinaison méthylamine, obtenue, avec un excès d'acide car l'aldéhyde formique, en solution, est difficile à chasser. Toutefois il convient de dire qu'avec un excès d'acide suffisant, on la régénère assez rapidement pour que l'action méthylante soit fort restreinte, ce que démontre l'analyse des sels formés.

(1) Bull. Acad. R. de Belgique 3^{ème} série t. 18; Bull. Soc. Ch. 3^{ème} série, t. 13, p. 38, 1885.

(2) Bull. Soc. Ch. 3^{ème} série t. 4, p. 233. 1886

(3) Ibid 3^{ème} série t. 13, p. 392. 1889

(4) Ibid 3^{ème} série t. 1, p. 370. 1889. Sch. 2 et p. 247

On peut tourner la difficulté en faisant entrer l'amine dans un combinaison insoluble, d'où il est facile de la régénérer ou en utilisant des corps qui se combinent rapidement à l'aldéhyde formique et permettent son élimination rapide. L'alcool peut servir dans ce dernier cas, l'acide picrique, le réactif bromotannique dans le premier.

Préparation des combinaisons méthyléniques des amines et Séparation d'avec la triméthylamine.

Après avoir transformé les amines en chlorhydrates et séparé le plus exactement possible le sel ammoniac, suivant les indications antérieures données par M. Vincent, on verse la solution aqueuse des amines sur de la soude ou de la potasse en morceaux et on dirige les gaz dans de l'aldéhyde formique commerciale, contenu dans deux flacons de Woulf, disposés soigneusement. La distillation s'effectue avec un dégagement de chaleur, une augmentation de volume et une diminution de densité considérable. Quand il ne se dégage plus de gaz à froid, on chauffe doucement pour chasser les dernières gazelles. Les dernières portions qui, dans le cas d'un chlorhydrate commercial, sont des houldeques supérieurs, peuvent avantageusement recueillies à part.

Le liquide obtenu dans le premier flacon de Woulf (le second servant seulement de témoin) contient, d'après nos suppositions, la triméthylamine non combinée, les combinaisons méthyléniques des amines primaire & secondaire et d'un peu d'amine mixte avec l'aldéhyde formique et, en outre, l'excès d'aldéhyde formique ajouté inconsidérément et de l'eau provenant à la fois de l'aldéhyde formique et des vapeurs d'amine qui en entraînent.

Ce liquide est soumis à une première distillation sur son poids de potasse caustique dans un balloy relié à un réfrigérant ascendant. Un long tube descendant relié à l'extrémité haute de ce réfrigérant, sert à conduire les gaz qui se dégagent dans l'eau d'un flacon de Woulf.

Au moyen d'un tube à brome, traversant le banchon du balloy, on fait arriver le liquide à distillation. Au contact de la potasse, celui-ci s'échauffe et se met à bouillir légèrement; c'est la triméthylamine qui se dégage, entraînant quelques vapeurs du réfrigérant, maintenant à 10-11°, fait refluer. Elle se distille dans le flacon de Woulf. En

même temps, le liquide du ballon se sépare en deux couches, dont la supérieure est ensuite décantée dans un flacon sur son poids de potasse caustique destinée à compléter la déshydratation. On agit de temps en temps et, quand la couche inférieure ~~ne~~ augmente plus de volume, on procède à la distillation fractionnée du liquide.

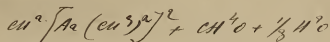
A cause de la triméthylamine que contiennent encore le liquide, il faut faire suivre l'extrémité du réfrigérant (descendant) de deux matras successifs refroidis vers 5° et reliés enfin à un flacon de Woulff contenant une dissolvant. On commence la distillation vers $12^{\circ} 15'$, ce qui provoque le départ de la presque totalité de la triméthylamine. Elle se débarrasse dans les flacons refroidis des vapeurs condensables qui l'accompagnent, s'y condense elle-même en partie; le reste atteint le flacon de Woulff et s'y dissout. On distille jusqu'à 20° .

Le premier matras refroidi, sorti du réfrigérant, laisse distiller la triméthylamine dans le second matras. Le résidu, généralement peu abondant, est joint au résidu de la distillation jusqu'à 20° . Le second matras contient de la triméthylamine pure qu'on peut faire passer dans le flacon de Woulff ou recueillir au pèse, si on interpose un tube à potasse ou à chaux vive sur le parcours du gaz.

La distillation est alors reprise de 20 à 30° en utilisant les mêmes matras refroidis; la portion qui se condense encore riche en triméthylamine est peu abondante et peut être traitée comme précédemment.

A partir de 30° , on distille comme à l'ordinaire. Après deux rectifications au moyen d'un tube Le Pal & Henniger à 3-4 boules, on a deux portions de beaucoup plus abondantes que les portions intermédiaires, l'une bouillant à $67,3^{\circ}$ et l'autre à 166° . Ce dernier point fixe est le point d'ébullition de la combinaison méthylénique de la méthylamine. Quant à la fraction $80-85^{\circ}$ correspondant aux combinaisons méthyléniques de la diméthylamine, elle manque; par contre, une portion inattendue vers $67,9^{\circ}$ s'est montrée abondante: elle correspond à la diméthyl-

mine et constitue une sorte de combinaison moléculaire



où, comme j'ai dit, il existe à la fois le bisulfure diméthylamine, de l'alcool méthylique provenant de la solution commerciale de l'aldéhyde formique et un peu d'eau (1). Ceci nous fait voir qu'il n'est pas absolument nécessaire de recueillir ce qui passe au point 67° pour avoir la diméthylamine; tout ce qui passe entre 67 et 89° constitue évidemment le bryt $\text{Cu}^2 [\text{Ar} (\text{Cu}^2)]^2$ accompagné de quantités variables d'alcool méthylique ou d'eau qui par leurs proportions plus ou moins grandes font varier le point d'ébullition.

Dans le cas où l'on applique les opérations au chlorhydrate de triméthylamine brut commercial, on obtient une portion bouillant au-delà de 140° ; ce sont les combinaisons méthyliques, des homologues de la méthylamine dont M. Duillier et M. Maria ont signalé l'existence (loc cit.).

On a donc séparé les trois bases sous les formes pures. Il reste à les régénérer.

Triméthylamine - Nous avons vu que cette base se prépare dès le début des manipulations relatives à la distillation, de la solution des bases dans l'aldéhyde formique. Elle se peut être souillée que par un peu de composé diméthylaminé bouillant à 67° et si l'on a observé les précautions que j'ai indiquées, on peut retirer presque à néant ~~et~~ entraînement des vapeurs de ce composé. En tous cas, il suffit de transformer la solution de triméthylamine ~~obtenue~~ ou la triméthylamine analysée obtenue en chlorhydrate qui au concentré ^{de Maria} jusqu'à pellicule, pour obtenir par refroidissement un chlorhydrate de triméthylamine tout à fait pur. On le purifie des eaux mères par la trompe, le range à l'alcool absolu; on le sèche dans le vide.

Les chiffres suivants montrent le haut degré de pureté

attest :

	Trouvé	Calculé
% Carbone	37.77	37.59
Hydrogène	11.07	10.48
Chlore	35.67 & 37.10.	37.17

Di-méthylamine & mono-méthylamine. — On peut les obtenir à l'état de picrates en saturant les combinaisons méthyléniques respectives par l'acide picrique. Par évaporation spontanée les picrates de Di-méthylamine et de mono-méthylamine cristallisent, l'aldéhyde formique se dissipant peu à peu. On a obtenu des chiffres satisfaisants.

Picrate de di-méthylamine			Picrate de Mono-méthylamine		
(CH ³) ₂ NH. C ⁶ H ³ Ar ³ O ⁷			CH ³ NH ² . C ⁶ H ³ Ar ³ O ⁷		
%	Trouvé	Calculé	%	Trouvé	Calculé
Carbone	35.47; 35.56	35.04		31.37	32.30
Hydrogène	4.28; 4.17	5.73		3.52	3.08.

On peut les obtenir à l'état de chlorhydrates en ajoutant aux bases méthyléniques un excès d'acide chlorhydrique et lorsqu'il suffit de faire bouillir, l'aldéhyde formique disparaît à l'état de formal di-méthylène CH²(C⁶H³Ar³)₂ qui s'élimine facilement et empêche l'action méthylante de l'aldéhyde chlorhydrique. L'équation est la suivante, par exemple :



On peut répéter deux fois l'attaque. On concentre, on reprend par l'alcool absolu bouillant. Les chlorhydrates cristallisent par le refroidissement. Les analyses ont donné :

Chlorhydrate de di-méthylamine			Chlorhydrate de Mono-méthyl.		
%	Trouvé	Calculé	%	Trouvé	Calculé
Carbone	29.04	29.44	I	15.50	16.98
Hydrogène	10.42	9.81	II	16.98	17.77
Chlore	43.32; 43.19	43.56		9.48	8.88
				51.93	52.59

On peut aussi pour régénérer la méthylamine, au cas où il serait resté du sel ammoniacal transformé ultérieurement en hexaméthylène-amine satisfaisant déjà à 155°, employer le réactif chimique suffisamment acide. L'acide protonique l'hydratation de CH³Ar-CH³ et le sel de méthylamine résultant se transforme en iodobis-méthylate (CH³Ar-CH³)₂I₂ insoluble, tandis que le sel ammoniacal résultant de l'hydratation de l'hexaméthylène-amine ne donne pas de

précipité. Pour régénérer la méthylamine, il suffit de chauffer le bisulfate avec une solution alcaline.

On voit par les chiffres ci-dessus que l'on effectue par cette nouvelle méthode une séparation rigoureuse, quant à la pureté des produits obtenus.

2^o Caractères des amines. Distinction (1).

Partant en des amines pures, j'ai cherché à obtenir des caractères distinctifs faciles à exécuter. Je les résume sous forme de tableaux et j'y joins les propriétés de l'amine. Les caractères nouveaux sont en lettres droites, que j'ai fait connaître sous en lettres sèches.

(1) Bull. Soc. Chim. t. 15 p. 701 1896. Delphin
Comptes Rendus Juin 1896. Esch.
Thèse de Pharmacie. Esch.

	Ammoniaque	Mono-méthylamine	Diméthylamine	Triméthylamine
Ethers hydrogènes	Poids de fusion (sol. bleue) 37°	210-220°	110°	211-215°
	(- fine) Sol. bleue	Déliquescence Ers soluble	Déliquescence Extremement soluble	Déliquescence Ers soluble
	Forme cristalline	Cristaux en pyramides	Prismes longs	Prismes
Pierales	Couleur Fusibilité point Sol. bleue	Jaune orange 207°	Jaune intermédiaire 116°	Jaune citrin pâle 216°
	Déliquescence dans l'eau (sol. 9° au-dessus)	Non déliquescence 1-35	Non déliquescence 1-79	Non déliquescence 1-30
	Forme cristalline	Gros prismes orthorhombiques	Small oblongues	Prismes déliés
Action du reactif de Nessler.	Précipité rouge brique	Précipité jaune pâle persistant et de formation très sensible	Précipité blanc visible pour l'addition d'eau, pas de précipité si la liqueur est déliée	Précipité jaune facile à 50°
Action de l'iode	Sol. bleue libre	Sol. orange	Sol. orange	Précipité bleu en cristallant (Cristall. fusibles à 65°)
Action du reactif d'azoture	Rien	Rien (à l'exception de l'azoture d'hydrogène)	Rien (si la solution n'est pas concentrée)	
Solubilité	Rien	Cristaux de forme hexagonale en liqueur chaude	Cristaux en prismes déliés	
		La solubilité du reactif croît de la mono à la triméthylamine		
				fusible à 260°

Les propriétés inscrites sur ce tableau permettent immédiatement d'identifier une méthylamine. On peut suivre la marche suivante.

Action du réactif de Nessler sur le chlorhydrate un peu dilu'	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Ppté} \\ \text{Pas de ppté} \\ \text{On emploie 2-4 KI} \end{array} \right.$	Mono	
		$\left\{ \begin{array}{l} \text{Ppté fus. à } 60^{\circ} \\ \text{Pas de ppté} \end{array} \right.$	Di
			Tri

On pourra en outre vérifier pour la diméthylamine le bas point de fusion de son picrate (plus de 50° au dessous des deux autres) et aussi la forme de ce picrate.

Il devient donc facile grâce aux caractères que j'ai établis d'identifier une des méthylamines et de s'assurer même de sa pureté, si l'on prend le point de fusion du picrate. La non déliquescence des picrates et leur peu de solubilité rend d'ailleurs ces opérations faciles.

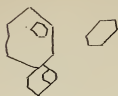


S'il s'agit d'un mélange on pourra opérer comme s'il y avait lieu de les séparer. Ce qui passera au-dessous de 30° , contient presque toute la triméthylamine qu'on caractérisera par son action sur le réactif iodo-ioduré à l'état caustique ou salifié et par son absence de réaction sur le Nessler. Le picrate donnera encore une utile indication. — Ce qui passera entre 60 et 90° présentera une odeur piquante extrêmement vive; on pourra par l'addition d'une solution alcoolique d'acide picrique en précipiter immédiatement des écailles brillantes lous-giques de picrate de diméthylamine fusible à 55° ; il n'y aura, avec le chlorhydrate obtenu par l'action de HCl et de l'alcool, aucune réaction sur le réactif de Nessler ou l'iode ioduré. On chauffera ensuite jusqu'à 100° , ce qui chassera le reste de la combinaison diméthylaminée et le résidu de la distillation traité par l'alcool et l'acide chlorhydrique donnera les réactions des sels de monométhylamine: ppté avec le réactif de Nessler, pas de ppté avec l'iode ioduré; picrate jaune orange fusible à 25° .

La particularité que présente la monométhylamine de précipiter par le réactif de Nessler la rapproche donc de l'ammoniaque et dans le cas de mélange de la première avec la seconde on pourrait considérer comme due à l'ammoniaque et en mélange des deux corps.

Le réactif de Wessler perd dans ce cas sa propriété regardée comme spécifique de ^{précipiter} l'ammoniaque.

On peut d'ailleurs séparer la triméthylamine et l'ammoniaque par le réactif de Dragendorff : iodure de bismuth et de potassium. L'ammoniaque ne donne aucun précipité, la méthylamine donne un précipité rouge en écailles hexagonales d'une grande régularité surtout si l'on chauffe un peu. Le ppté ainsi obtenu ne



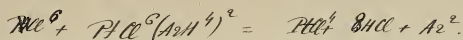
contient plus trace d'ammoniaque. C'est là d'ailleurs, une propriété que j'ai antérieurement signalée et dont je ne suis servi pour séparer la triméthylamine dans l'hydrogénation de l'hexaméthylène-amine formée

méthylène-amine (Bull. Soc. Ch. t 13 p 78, 1895) ainsi que la méthylamine et l'amylamine formées par hydrolyse des combinaisons iodocyclées de l'hexaméthylène-amine (Bull. Soc. Ch. t 13 p. 358, 1895). Le réactif bismuthique est précieux pour séparer les amines d'avec l'ammoniaque.

III. Observation sur la méthode de Kjeldahl, pour doser l'azote des chloroplatinates.

Antérieurement à la publication, du travail précité sur la séparation et les caractères distinctifs des méthylamines, j'avais eu affaire à ces bases. En particulier l'hydrogénation ^{de} l'hexaméthylène-amine m'avait fourni de la triméthylamine (Soc. Ch. par lieu de la méthylamine signalée par M. Collat & Chiffollat) dans l'hydrogénation rapide à chaud. J'avais fait le dérivé iode correspondant à la base obtenue, il fondait à 65° (ce qui m'a ultérieurement enlevé tout doute sur mon assertion primitive). J'avais aussi fait le chloroplatinate qui, quoiqu'ayant donné d'excellents chiffres de platine, donna de mauvais chiffres d'azote par la méthode de Kjeldahl (Bull. Soc. Ch. t 13 p. 222, 1895). Je trouvai 38.8% d'azote au lieu de 5.15. Afin de m'assurer si cette erreur était systématique je préparai express du chloroplatinate d'ammoniaque.

et y ai versé l'azote comme dans un dosage habituel par la méthode de Kjeldahl (oxydant: HNO_3). Le résultat fut encore erroné: on trouva 1.89% d'azote au lieu de 6.26. Je signalai ce fait en eu donnant comme cause l'action du chloré du chlorure de platine sur l'hydrogène de l'ammoniaque à la température d'ébullition de l'acide sulfurique:



C'est peut-être à une action de ce genre, ajoutai-je, action fournissant du gaz azote qu'il faut attribuer l'erreur constatée, et peut-être est-elle générale.

Sur la demande du professeur Hoogenwerf, M. Van Daele du laboratoire de l'Ecole Polytechnique de Delft reprit ces expériences (1) et eut l'obligeance de m'envoyer son travail.

Au lieu d'employer, comme je l'avais fait, la méthode originale de Kjeldahl, M. Van Daele se servit de la méthode Gunning: SO_4H^2 additionné de SO_4K^2 . Non-seulement il confirma le déficit d'azote signalé, mais en chauffant une heure à $\frac{1}{2}$, il constata que le chloroplatinate d'ammoniaque et celui de triéthylamine n'en donnaient plus du tout à la distillation.

Il studia un assez grand nombre de chloroplatinates et eut toujours un déficit. Voici les chiffres.

	Prouve	Calculé
Ammoniaque	0	6.32
Méthylamine	0	8.94
Diéthylamine	1.03	8.64
Triéthylamine	3.38	11.88
Propylamine	4.33	8.87
Benzylamine	1.88	4.49
Quinoline	0.30	11.20

Enfin, l'action du chloré que j'avais signalée comme devant être la cause de ce déficit a suggéré à M. Van Daele l'emploi des réducteurs: addition de poudre de zinc ou d'une gouttelette de mercure (modification, M. Baskin). Dans ces conditions il obtint d'excellents résultats.

(1) Recueil des Trav. Chimiques de Delft t. 14, p. 217
 Bull. Soc. Chim. t. 11, p. 623. 1896.

sauf toutefois avec le chloroplatinate d'ammoniaque qui nécessite absolument la poudre de zinc, le mercure ne suffisant pas.

M. Van Dam a fait enfin plus. Après avoir résolu la question au point de vue analytique, il a montré que réellement, il se dégagait de l'azote dans la réaction : avec le chloroplatinate d'ammoniaque on obtient le résultat théorique. Ceci vient donc justifier l'interprétation que j'avais donnée pour expliquer le phénomène.

IV. Analyse des combinaisons iodo-mercureuses.

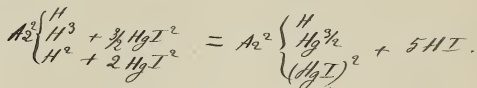
J'ai indiqué plus haut que le réactif de Nessler donnait avec la monométhylamine un précipité jaune pâle. J'ai voulu en déterminer la formule.

L'analyse de ces sortes de composés n'est pas facile, tant à cause de ce fait qu'elles sont généralement insolubles, que parce qu'on n'y peut doser le mercure par les méthodes habituelles : distillation dans tube, avec la chaux vive ou la chaux sodée, car il s'y trouve en partie sous forme de combinaisons iodées. On sait, en effet, que la chaux sodée ne détruit qu'imparfaitement l'iodure de mercure. Des auteurs ont proposé de remplacer alors la chaux sodée par la limaille de cuivre : si le procédé est excellent théoriquement, il est souvent difficile de l'appliquer à cause de la grande quantité d'impuretés que contiennent les limailles commerciales : bois, graisses, poussière etc. ; en même temps que le mercure, il distille de vrais gouffres qui l'émulsionnent et ne permettent pas sa réunion en globules brillants.

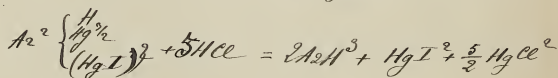
D'autre part, l'iode y est également très-difficile à doser, car la chaux vive, généralement employée,

moins encore que la chaux iodée ne peut décom-
poser l'iodure de mercure.

Il me semble donc utile d'indiquer la
marche que j'ai suivie pour analyser la combi-
naison formée par l'action du réactif de Besler
sur la méthylamine. Voici d'ailleurs les principes
qui m'ont conduit à cette méthode. Supposons
un composé iodo-mercuro-ammoniacé répondant à la
formule $Ar^2.H.Hg^{\frac{3}{2}}(HgI)^2$ satisfaisant à la valence
de l'azote, par exemple. Un tel composé se forme
par élimination d'acide iodhydrique entre l'ammoniaque
et le triiodure de mercure mis en présence :



La cause prédominante de la réaction est la soustraction
des éléments d'un hydropside par la potasse qui se
trouve en grand excès dans la liqueur. Inversement,
nous pourrions détruire ce composé par l'action d'un
hydropside. Ainsi l'acide chlorhydrique donnera :



L'ammoniaque se combinera à l'hydropside en excès.
Si en même temps que HCl, on ajoute un sel
susceptible de dissoudre le triiodure reformé on aura
une solution limpide : c'est un résultat que l'on
obtient facilement en employant à la fois le
chlorure de potassium en solution à 20% environ et
l'acide chlorhydrique.

C'est cette dissolution qui m'a permis d'étudier
le composé qui donne la méthylamine par le réactif
de Besler.

Il suffit, en effet, pour y doser le mercure de
faire passer un courant prolongé de gaz hydrogène tel

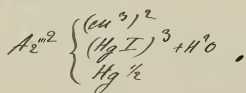
puré et de saturer le sulfure de mercure obtenu.

Le filtrat et les eaux de lavage du sulfure contiennent alors à côté de l'hydrogène sulfuré dissous, de l'excès d'acide chlorhydrique et de chlorure de potassium, l'acide iodhydrique et l'amine. Il serait incommode d'y doser l'iode par les sels d'argent, à cause du restant d'hydrogène sulfuré et du grand excès de chlorure de potassium. Mais il est très facile de s'y doser par la méthode de Dumas : action du perchlorure de fer. Si on n'a pas chassé l'hydrogène sulfuré par le vide ou une douce chaleur, il est décomposé par le perchlorure de fer que l'on a le soin de mettre en excès et on n'a qu'à distiller de façon à recueillir l'iode qu'on évaluera au moyen de l'hyposulfite. Il n'y a qu'à prendre les précautions recommandées dans un dosage ordinaire par cette méthode.

La solution privée de mercure & d'iode transvasée dans un ballon et additionnée d'un alcali fixe, peut être distillée dans l'appareil de Schlessing ou d'Erubius, et dans pour y doser l'azote acidimétriquement (si l'amine formatrice est gazeuse, bien entendu).

On voit donc qu'une seule prise d'essai permet d'effectuer les trois dosages.

On peut d'ailleurs doser directement l'iode en dissolvant la substance dans le chlorure de potassium acidulé par HCl et additionné ensuite de perchlorure de fer. C'est en opérant ainsi que j'ai été conduit à donner au produit résultant de l'action de la méthylamine sur le résidu de Nessler la formule :



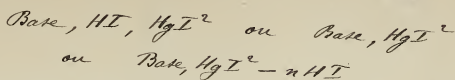
Il ne m'a pas semblé inutile, pour ma correction personnelle, de justifier ce procédé en opérant directement sur de l'iode mercurique cristallisé

Comme c'est ce corps qui se trouve vicié dans les expériences précédentes, cela était une bonne justification. Une distillation directe m'a donné 88.38 et 88.47 % d'iode au lieu de 88.94, chiffre théorique. Le résidu est donc bon. Le poids de sulfure mercurique que l'on recueille est rigoureux si l'on fait passer le courant assez longtemps de façon à décomposer complètement les iodo ou chlorosulfures mercuriques qui se forment d'abord. Le filtrat traité par FeCl_3 est rapidement privé de son iode par distillation, plus vite que lorsqu'on opère avec l'iode mercurique directement, sans doute parce qu'il se forme des combinaisons doubles $\text{HgI}_2 \cdot \text{n KCl}$ plus difficiles à détruire que l'iode purifié de mercure.

Résumé - On voit par ce qui précède que j'ai me suis proposé une étude des méthylamines qui m'a conduit à les séparer d'une façon simple et facile et m'a permis de leur ~~donner~~^{trouver} des caractères ~~assez~~ tranchés manifestés principalement au moyen de quelques réactifs fort usuels: l'acide picrique, le réactif de Nessler, l'iode ioduré. Ces réactions permettent de les différencier aussi facilement qu'on le fait en chimie minérale pour les métaux. J'ai indiqué aussi qu'il y avait à se mettre en garde, de prendre pour ammoniac, le précipité que donne le Nessler avec la méthylamine, ainsi qu'un moyen de séparer ces deux bases par le réactif chromique. (L'alcool fort ou absolu dissout, d'après M. Prochet & Cambrie, assez facilement le chlorhydrate d'ammoniac, quand il est en présence des sels des méthylamines).

Enfin, voulant étudier quelques corps rencontrés au cours de mon travail, j'ai été amené à signaler l'insuffisance de la méthode de Kjeldahl pour doser l'azote dans les chloroplastines. Mes expériences, ainsi que mes vues théoriques sur ce point, ont été pleinement confirmées par H. Van Dorp et l'ont conduit à trouver le remède.

Enfin, le besoin d'analyser le précipité de la
méthylamine par le réactif de Reesler, m'a conduit
à une méthode nouvelle d'analyse des composés
iodo-mercureux permettant dans le cas examiné
de donner les trois éléments : iode, mercure, azote
sur une seule prise d'essai. Cette méthode
est peut-être susceptible d'être généralisée et
étendue aux corps d'iodesmercures du type :



que forme l'iode de mercure avec les sels des bases
ou les bases, suivant que le milieu est neutre ou
alcalin. En particulier ces analyses échappent
aux méthodes générales et deviennent difficiles si le
corps est insoluble, comme c'est le cas fréquent
pour les deux dernières espèces de combinaison. J'ai
donné les raisons théoriques qui m'ont guidé dans
cette question.



Delphin

